



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift
DE 35 10982 A 1

②1 Aktenzeichen: P 35 10 982.3
②2 Anmeldetag: 22. 3. 85
④3 Offenlegungstag: 25. 9. 86

⑤1 Int. Cl. 4:
C 23 C 16/18
C 23 C 18/18
C 03 C 17/06
C 04 B 41/51
H 05 K 3/18
C 08 J 7/06
C 04 B 41/88

DE 3510982 A 1

⑦1 Anmelder:
Schering AG, Berlin und Bergkamen, 1000 Berlin, DE

≡ EP 0 195 223 B1
US 4 717 587

⑦2 Erfinder:
Suhr, Harald, Prof. Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Feurer,
Ernst, Dipl.-Chem., 7400 Tübingen, DE; Oehr,
Christian, Dipl.-Chem., 7403 Reusten, DE

= EP 0 195 223 B1

US 47 17 587

IPC:

Entgegenhaltungen:

DE (PV):	US:
DD 1 20 473	US 29 19 207
	US 32 43 363

EP:

⑤4 Herstellung metallischer Strukturen auf Nichtleitern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitenden Strukturen auf Nichtleitern, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung eines metallischen Films durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in einer Glühentladungszone erfolgt.

DE 3510982 A 1

3510982

P A T E N T A N S P R Ü C H E

- 5 1. Verfahren zum Herstellen von elektrisch leitenden Strukturen auf Nichtleitern, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung eines metallischen Films durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in einer Glimmentladungszone erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Glimmentla-
- 10 dungszone erhaltene Metallfilm in einem Bad zur chemisch-reduktiven Metallabscheidung verstärkt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Strukturen durch Auflegen von Masken oder durch Auftragen von Siebdrucklacken oder
- 15 Fotolacken vor der Plasmabehandlung vorgegeben werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Strukturen nach der Plasmabehandlung mit Hilfe von Fotoresist, Fotolacken oder Siebdrucklacken erzeugt werden.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung eines metallischen Films organische Kupferverbindungen benutzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung eines
- 25 metallischen Films organische Zinnverbindungen benutzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung eines metallischen Films organische Palladiumverbindungen benutzt werden.
- 30 8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verstärkung des Metallfilms in einem chemisch-reduktiven Kupferbad vorgenommen wird.
9. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verstärkung des
- 35 Metallfilms in einem chemisch-reduktiven Nickelbad vorgenommen wird.

Berlin, den 20. März 1985

HERSTELLUNG METALLISCHER STRUKTUREN
AUF NICHTLEITERN

Die Erfindung befaßt sich mit der Aufgabe, elektrisch leitende Strukturen auf nichtleitenden Oberflächen herzustellen. Sie soll es insbesondere ermöglichen Leiterbahnen hoher Güte und Genauigkeit auf Keramik, Glas, Kunststoffen und
5 Verbundmaterialien herzustellen, wie sie für zahlreiche Anwendungen in der Elektronik gefordert werden.

Die Herstellung solcher Leiterbahnen erfolgt normalerweise auf naßchemischem Wege, das heißt, die nichtleitende Oberfläche wird, nachdem sie mit einer
10 Leiterbildmaske versehen wurde, in wäßrige Lösungen von Reinigungs- und Konditionierungsmitteln getaucht, danach in edelmetallhaltigen Lösungen (meist palladiumhaltige Lösungen) mit Edelmetall-Ionen "bekeimt". Diese Keime werden anschließend in Lösungen, die Reduktionsmittel enthalten, zu Metallatomen reduziert. Anschließend erfolgt die eigentliche Metallisierung in einem außen-
15 stromlos arbeitenden (chemisch-reduktiven) Kupfer- oder auch Nickelbad. Zwischen den Arbeitsgängen wird jeweils gründlich in reinem Wasser gespült.

Diese Arbeitsweise hat jedoch verschiedene Nachteile: Es sind zahlreiche Arbeits- und Spülvorgänge erforderlich. Dadurch ist die Gefahr groß, daß
20 auch bei sorgfältiger Arbeitsweise Behandlungslösungen durch an den Substratoberflächen anhaftende Reste vorhergehender Lösungen verunreinigt werden und zu fehlerhaften Metallisierungen führen. Die Behandlungslösungen sind teilweise aggressiv und können zu Beschädigungen des Abdecklackes bzw. der Abdeckfolie führen; dadurch entstehen unsaubere Metallstrukturen, besonders bei feinen
25 und feinsten Leiterbahnen, die zu teilweisem oder völligem Versagen der Leiterplatten beim späteren Gebrauch führen.

Die Aufgabe besteht deshalb darin, den gesamten naßchemischen Arbeitsablauf bis zur chemischen Verkupferung zu vermeiden. Dies wird erfindungsgemäß da-
30 durch erreicht, daß die Metallisierung der nichtleitenden Oberfläche durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in Plasma vorgenommen wird. Man erhält dadurch Leiterzüge bis zu einer Dicke von etwa 2000 Å, die anschließend direkt - ohne weitere Vorbehandlung - in einem chemischen Kupfer- oder Nickelbad bis zur gewünschten Schichtdicke verstärkt werden können.

35

Plasmen (Glimmentladungen) werden in der Elektroindustrie bereits für verschiedene Zwecke eingesetzt. Bekannt ist zum Beispiel das Ätzen von Aluminiumoxidkeramiken im Plasma sowie das Ätzen von Silizium, Siliziumoxid und Siliziumnitrid.

Ein anderes Gebiet ist die Herstellung dünner Polymerschichten auf Festkörperoberflächen aus anorganischen Monomeren durch Glimmentladung.

So entstehen harte, widerstandsfähige Polymerfilme mit hohen Isolationswerten zum Beispiel aus Acetylen, Styrol, Benzol, Methan u.a. in Gegenwart von Trägergasen wie Helium und Argon. Befinden sich im Gasgemisch zusätzlich metallorganische Verbindungen wie zum Beispiel Tetramethylzinn, so erhält man polymere, organometallische Filme. Reine Metalloxidschichten, die in der Sensorik und der Halbleiter-Elektronik eine große Rolle spielen, erhält man in gleicher Weise aus metallorganischen Verbindungen mit oder ohne Trägergase unter Einwirkung der Glimmentladung.

Auch die Zersetzung von Nickeltetracarbonyl zu metallischem Nickel und von Molybdänhexacarbonyl zu Molybdän-Kohlenstoff-Filmen wurde beschrieben, doch geben diese Techniken keinerlei Hinweise, bestimmte metallische Strukturen auf nichtleitenden Oberflächen zu erzeugen. Es muß außerdem berücksichtigt werden, daß Metallcarbonyle hochgiftige, krebserzeugende Substanzen sind, die für einen technischen Einsatz nicht in Frage kommen.

Bekannt ist auch die thermische Zersetzung von metallorganischen Verbindungen im Vakuum, wobei auf dem Substrat metallische Schichten abgeschieden werden können. Hierbei muß aber das Substrat auf mindestens 200°C, in der Praxis auf 300-400°C, erhitzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren, metallische Strukturen im Plasma zu erzeugen, hat demgegenüber den erheblichen Vorteil, daß die Temperatur des Substrates unter 100°C liegt, oft sogar nur zwischen Raumtemperatur und 80°C. Dadurch wird eine extrem schonende Behandlung des Werkstoffes erreicht, was insbesondere bei Kunststoffen von Wichtigkeit ist.

Zur Durchführung der Erfindung werden normale Plasmareaktoren benutzt, die hauptsächlich als Rohr- bzw. Tunnelreaktoren oder als Parallelplatten-Reakto-

5

10

15

20

-5-

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

BEISPIEL 1: Abscheidung von Kupfer auf Keramik

5

Substrat	- Aluminiumoxidkeramik
Metallorganische Verbindung	- Kupferhexafluoracetylacetat
Heizung des Vorratsbehälters	- 60°C
10 Trärgas	- Argon
Reaktor	- Parallelplatten-Reaktor
Elektrodentemperatur	- 40°C
Frequenz	- 13,56 MHz
15 Leistungsdichte	- 0,3 Watt/cm ²
Druck im Reaktor	- 0,5 hPa
Einwirkungszeit im Plasma	- 90 Minuten

20 Keramikplättchen der Größe 50 x 50 x 1,5 mm werden auf die untere Elektrode des Reaktors gelegt. Der Reaktor wird auf den angegebenen Druck evakuiert und das Plasma gezündet. Die Kupferverbindung wird durch Erwärmen sublimiert und mit dem Trärgas in die Glimmentladungszone gebracht. Innerhalb von 90 min wird auf der Keramikoberfläche ein gleichmäßiger, porenfreier Kupferfilm von 600 - 800 Å Dicke abgeschieden.

25

Danach werden die Keramikplatten aus dem Reaktor entfernt und direkt - ohne weitere Vorbehandlung - mit einem Fotoresist beschichtet. Es erfolgt das Auflegen des Leiterbahnbildes, Belichten und Entwickeln nach den bekannten Methoden der Leiterplatten-Herstellung.

30

Nach dem Entwickeln werden die Leiterbahnen in einem chemischreduktiven Kupferbad auf die gewünschte Dicke verstärkt. Schließlich wird der ausgehärtete Resistfilm entfernt und der darunter befindliche 600 - 800 Å dicke Kupferfilm von der Plasmabeschichtung entfernt.

35

Man erhält ein Leiterbild mit feinsten Strukturen und nahezu senkrechten Leiterbahnflanken.

-6-

Postanschrift: Schering-Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65. Für Besucher: Berlin-Weiden, Poststraße 170/178, Telephon: Schering 100 00 00 00.

Vorstand: Dr. Herbert Asmus, Dr. Christian Brunn, Dr. Heinz Harnse, Horst Kramp, Dr. Klaus Pohle, Dr. Horst Wietel, Vorsitzender des Aufsichtsrats: Hans-Jürgen Hamann, Vorsitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen, Handelsregister: AG Chantonnburg 93 HRB 283 und AG Kamen HRE 0061, Berliner Commercialbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108700600, Bankleitzahl: 25 00 00, Berliner Handels- und Frankfurter Bank, Berlin, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl: 25 02 00, Deutsche Bank, Berlin AG, Konto-Nr. 24 15000, Bankleitzahl: 25 00 00, Postsparkasse Berlin West, Konto-Nr. 21 75 101, Bankleitzahl: 25 00 10.

Die Herstellung der Strukturen aus Palladium kann entweder nach Beispiel 1 mit Hilfe von Fotoresisten oder nach Beispiel 2 durch Auflegen von Masken erfolgen. Man erhält in der angegebenen Zeit einen glänzenden Palladiumfilm von etwa 1000 Å Dicke.

